

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

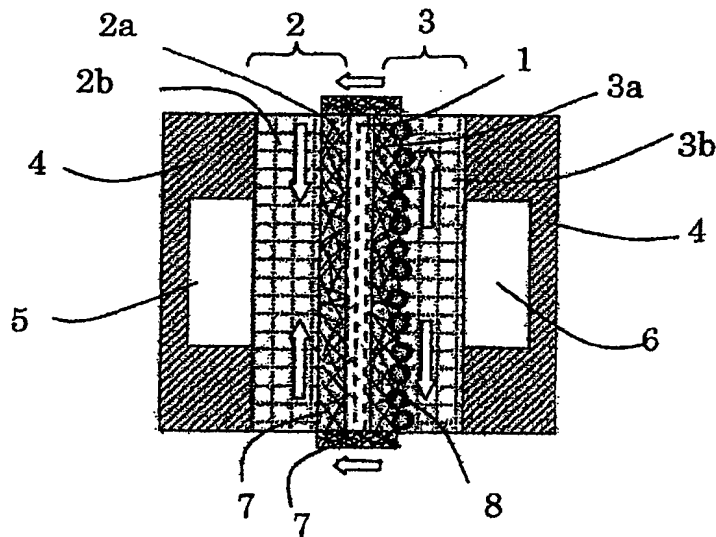
(10) 国際公開番号
WO 2004/059768 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/04, 8/10 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016501 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猪野 寿一
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003) (INO, Juichi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
(25) 国際出願の言語: 日本語 内 Osaka (JP). 佐藤 典明 (SATO, Noriaki) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
(26) 国際公開の言語: 日本語 内 Osaka (JP). 麻田 篤志 (ASADA, Atsushi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
(30) 優先権データ: 特願 2002-371763 (31) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 Osaka (JP).
2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002) JP (74) 代理人: 岩谷 龍 (IWATANI, Ryo); 〒530-0003 大阪府 大阪市 北区堂島 2 丁目 1 番 2 7 号 桜橋千代田ビル 5 階 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL BATTERY CELL AND FUEL BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 固体高分子電解質型燃料電池セルおよびそれを用いた燃料電池



(57) Abstract: A solid polymer electrolyte fuel battery cell comprising a solid polymer electrolyte membrane, fuel and oxidant electrodes provided on both sides of the electrolyte membrane and a pair of collectors arranged on the outsides of the electrodes is characterized in that a water-retaining material, which is composed of fibers at least the surface layers of which contain a metal oxide, is combined and integrated with at least the fuel electrode among the solid polymer electrolyte membrane, the fuel electrode and the oxidant electrode. This solid polymer electrolyte fuel battery cell can be operated stably without using any complicated supplemental unit such as a humidifier.

(57) 要約: 本発明は、固体高分子電解質膜、その両側に設けた燃料極および酸化剤極ならびにその外側に設けた一対の集電体を有する固体高分子電解質型燃料電池セルにおいて、少なくとも表面層が金属酸化物を含む繊維からなる保水材を前記固体高分子電解質膜、

[続葉有]

538,804

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



Rec'd PGT/PTO

13 JUN 2005



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

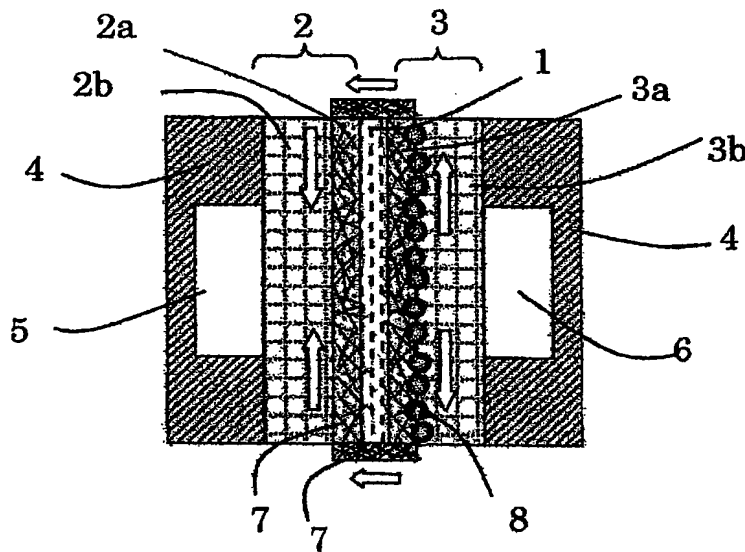
(10) 国際公開番号
WO 2004/059768 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/04, 8/10 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016501 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猪野 寿一 (INO, Juichi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 佐藤 典明 (SATO, Noriaki) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 麻田 篤志 (ASADA, Atsushi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-371763
2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 Osaka (JP).
(74) 代理人: 岩谷 龍 (IWATANI, Ryo); 〒530-0003 大阪府 大阪市 北区堂島 2 丁目 1 番 2 7 号 桜橋千代田ビル 5 階 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL BATTERY CELL AND FUEL BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 固体高分子電解質型燃料電池セルおよびそれを用いた燃料電池



(57) Abstract: A solid polymer electrolyte fuel battery cell comprising a solid polymer electrolyte membrane, fuel and oxidant electrodes provided on both sides of the electrolyte membrane and a pair of collectors arranged on the outsides of the electrodes is characterized in that a water-retaining material, which is composed of fibers at least the surface layers of which contain a metal oxide, is combined and integrated with at least the fuel electrode among the solid polymer electrolyte membrane, the fuel electrode and the oxidant electrode. This solid polymer electrolyte fuel battery cell can be operated stably without using any complicated supplemental unit such as a humidifier.

(57) 要約: 本発明は、固体高分子電解質膜、その両側に設けた燃料極および酸化剤極ならびにその外側に設けた一対の集電体を有する固体高分子電解質型燃料電池セルにおいて、少なくとも表面層が金属酸化物を含む繊維からなる保水材を前記固体高分子電解質膜、

[続葉有]

WO 2004/059768 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BW, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, EG, GD, GE, HR, ID, IL, IN, IS, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU, SC, SG, SY, TJ, TM, TN, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BW, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, EG, GD, GE, HR, ID, IL, IN, IS, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK,

MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU, SC, SG, SY, TJ, TM, TN, TT, UA, UZ, VC, VN, YU, ZA, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

— USのみのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

固体高分子電解質型燃料電池セルおよびそれを用いた燃料電池

5 技術分野

本発明は固体高分子電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは外部より電池セル内部に水分を全く補給しなくともまたは水分補給量が少なくても正常に作動可能な固体高分子電解質型燃料電池セルに関する。

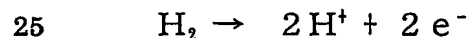
10 背景技術

固体高分子電解質型燃料電池は、電解質として高分子を用いた燃料電池で、低い作動温度で高いエネルギー変換効率を持ち、小型・軽量であることから、家庭用コジェネレーションシステムや自動車向けに開発が活発化している。

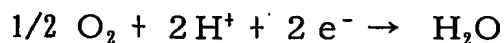
通常、固体高分子電解質型燃料電池においては、電池セルの概念図である第1図に示すように、触媒層2aとガス拡散層2bから構成されている燃料極2（負極）の高分子電解質膜表面に接している触媒層が、例えば水素、メタノール等の燃料をイオン化して、プロトンと電子になり電子は外部回路を通して酸化剤極3（触媒層3aとガス拡散層3bから構成されている陽極）に、プロトンは電解質膜1を通して酸化剤極3に移動する。酸化剤極3では燃料極2より電解質膜1中を移動してきたプロトンと外部回路を通して流れてきた電子と外部から取り込まれる酸素が酸化剤極表面で反応して図中内で示される水8を生成する。なお、図において、4は集電体、5は燃料ガス流路、6は酸化剤ガス（酸素）流路を示す。

各電極での反応を以下に示す。

燃料極における反応



酸化剤極における反応



それぞれの集電体と燃料極 2 または酸化剤極 3 とは、電氣的に連結されている。プロトンの燃料極から酸化剤極へ固体高分子膜内の移動に伴って水分子も燃料極から酸化剤極へ固体高分子膜内を移動する。結果として、固体高分子膜は負極側から

5 乾燥が進む。

電解質膜が高いプロトン伝導性を有するためには水分の存在が重要で、電解質膜中の含水率が高いほどプロトンの伝導度が高くなる傾向にある。含水率は、供給するガスの湿度の運転条件により変化し、水分が不足すると、イオン伝導度が低下し、燃料電池の出力が低下するという問題点があった。

10 これを防ぐためには燃料極内に噴射する燃料ガスを加湿しなければならず、そのため加湿装置を設ける必要があり、コンパクト性に欠け、システム全体が複雑となると言った問題点があった。また、酸化剤極で生成する水は増加して排水しないと酸化剤極を覆い反応を阻害する問題点があった。

これらの問題点を解決するために、親水性樹脂または親水化処理を施した多孔質
15 膜を電極内または電極周辺部または電解質膜面上に設置し、多孔質膜を介して水を供給するものや(特許文献 1)、ケイ酸塩、アルミン酸塩、ゼオライト等の微粒子の吸放湿材を不織布で挟み込んだ調湿層を、電極と集電体の間、集電体と燃料電池を収納する容器との間に備えたもの(特許文献 2)、高分子電解質層に、絶縁性のあるセラミックス粒子のスペーサを配合したもの(特許文献 3)、プロトン導電性を有
20 する無機系ガラス膜を固体高分子電解質の燃料極または酸化剤極側に積層したもの(特許文献 4)等が提案されている。また、電極内電解質の気相側表面を撥水層で被覆して、電極からの水の排出を抑制することで固体高分子電解質膜に水を戻し、加湿することも提案されている(特許文献 5)。

【特許文献 1】 特開平 6 - 8 4 5 3 3 号公報

25 【特許文献 2】 特開 2 0 0 2 - 2 7 0 1 9 9 号公報

【特許文献 3】 特開 2 0 0 1 - 7 6 7 4 5 号公報

【特許文献4】特開2000-285933号公報

【特許文献5】特開2002-203569号公報

発明の開示

- 5 しかしながら、電解質膜には硫酸酸性を示すものがあり、親水性樹脂を用いた場合、高温における硫酸酸性雰囲気下では樹脂そのものが分解され、燃料電池特性に悪影響を与えるという問題点があった。無機の吸湿材を用いる場合、その懸念はないものの、粒子状で用いたり、電極と電解質膜の間にのみ用いたりした場合は、その周辺における保湿はできるが、水分の供給は難しく、低加湿あるいは無加湿条件下で燃料電池を作動させるには不充分であった。

また、電解質膜の気相側表面を撥水層で被覆する場合も、電極触媒層からの水の排出は抑制されるものの、最も低湿度となる燃料極側の触媒層内電解質を加湿するには不充分であった。

- 15 本発明はこれらの問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、燃料電池の酸化剤極に生成される水を効率よく固体高分子電解質膜または燃料極に戻し乾燥を防ぐことにより、加湿器等の複雑な付帯装置を用いることなく、どのような環境下においても安定して作動させることができる固体高分子電解質型燃料電池を提供することにある。

- 20 本発明は、固体高分子電解質膜、その両側に設けた燃料極および酸化剤極ならびにその外側に設けた一対の集電体を有する固体高分子電解質型燃料電池セルにおいて、少なくとも表面が金属酸化物を含む繊維からなる保水材が前記固体高分子電解質膜、前記燃料極および前記酸化剤極の内の少なくとも燃料極と合体され一体化されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池セルである。本発明者らは種々検討した結果、上記特定の繊維が当該繊維の水浸透現象もしくは毛細管現象により効率よく水を酸化剤極から燃料極へ移行させ燃料極の繊維に吸収させること
25 ができることを知見した。

図面の簡単な説明

第1図は、従来の固体高分子電解質型燃料電池セルの概念図

第2図は、本発明による保水材を酸化剤極内から燃料極内に固体高分子電解質を
5 通して連続的に合体させ、一体化させた固体高分子電解質型燃料電池セルの概念図

第3図は、本発明による保水材を両電極内とセル外部に連続して合体させ、一体化させた固体高分子電解質型燃料電池セルの概念図

図中の符号1は固体高分子電解質を、符号2は燃料極を、符号2aは触媒層を、符号2bはガス拡散層を、符号3は酸化剤極を、符号3aは触媒層を、符号3bはガス
10 拡散層を、符号4は集電体を、符号5は燃料ガス流路を、符号6は酸化剤ガス流路を、符号7は保水材を、符号8は水を表わす。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。

15 本発明における燃料電池セルはその内部に少なくとも表面層が金属酸化物を含む繊維からなる保水材が前記固体高分子電解質膜、前記燃料極および前記酸化剤極の内の少なくとも燃料極と合体され一体化されているものである。保水材が前記固体高分子電解質膜、前記燃料極および前記酸化剤極の少なくとも燃料極内と合体され一体化され、それにより燃料極における乾燥が防止され、電池の動作が安定する。

20 保水材は好ましくは燃料極と固体高分子電解質膜内とのいずれとも合体され一体化され、さらに好ましくは第2図に示すように保水材7は燃料極2、固体高分子電解質膜1および酸化剤極3のいずれとも合体され一体化される。なお、2aは燃料極2の触媒層、2bは燃料極2のガス拡散層、3aは酸化剤極3の触媒層、3bは酸化剤極3のガス拡散層、4は集電体、5は燃料ガス流路、6は酸化剤ガス（酸素）

25 流路を示す。燃料極、固体高分子膜または酸化剤極と合体され一体化された繊維は、バラバラの繊維が燃料極触媒、固体高分子膜または酸化剤極触媒中に分散していて

もよいし、繊維布に燃料極触媒、電解質または酸化剤極触媒を押し込めまたは担持させてもよい。このことによって、保水材はその表面において保水効果を示すのみならず、酸化剤極で生成する水 8 を吸収し、かつ低湿度側である固体高分子電解質膜または燃料極へ図中の矢印の方向に水を効率よく輸送することができる。

- 5 また、第 3 図に示すように、保水材 7 を燃料極 2 内部と酸化剤極 3 内部のいずれにも存在させ、この二つの保水材を固体高分子電解質膜 1 の縁部外側で、例えば上記保水材を介して互いに連結させて酸化剤極 3 で生成する水 8 を燃料極 2 側へ輸送するために固体高分子電解質膜内を通すとともに外部を通して輸送してもよい。

- 表面層が金属酸化物を含む繊維からなる保水材が燃料極の触媒層のみに合体され、一体化される場合は、酸化剤極 3 で生成される水 8 を採取してこれを固体高分子膜 1 の縁部外側に敷設した、例えば上記繊維を介して燃料極の保水材に輸送するのが好ましい。この場合、酸化剤極 3 で生成した水は固体高分子膜外の縁部外部のルートによって移動するのみならず、固体高分子内をも移動し燃料極の繊維に吸収される。保水材の前記繊維は個々に分離したバラバラの状態でもよく、繊維が束になったいわゆるチョップドストランドでもよく、ウール状のものでもよい。このよう
- 10 々な繊維として織布または不織布のような繊維布の形状のものが好ましく用いられる。前記繊維の布として触媒層とほぼ同じ平面積と触媒層の厚みよりも小さな厚みを有するもの、好ましくは触媒層の厚みとほぼ同じ厚みのものを用いて、繊維布を触媒層と合体させて一体化させる。保水材を燃料極だけでなく、固体高分子電解質膜と合体させ一体化させることもでき、酸化剤極の触媒層と合体させ一体化させることもできる。この場合、保水材の繊維の布としては、燃料極の触媒層と合体させ一体化させるのと同様に、固体高分子電解質膜（または酸化剤極の触媒層）とほぼ同じ平面積と電解質膜（または触媒層）の厚みよりも小さな厚みを有するもの、好ましくはほぼ同じ厚みのものを用いて、繊維布を固体高分子電解質膜（または酸化剤極の触媒層）と合体させ一体化させる。前述の第 2 図に示すように保水材を燃料極の触媒層、固体高分子電解質膜および酸化剤極の触媒層と合体させ一体化させ
- 15 20 25

る場合には、これらの二つの触媒層と固体高分子電解質膜の合計厚みと繊維布の合計厚みがほぼ等しくなるのが好ましい。同様に保水材を燃料極の触媒層および固体高分子電解質膜と合体させ一体化させる場合には、これらの触媒層と電解質膜の合計厚みと使用される繊維布の合計厚みとがほぼ等しくなるのが好ましい。

- 5 水は保水材の繊維の表面に物理吸着または化学的吸着し、繊維の長さ方向に移動する。繊維が繊維布の形状の場合は、繊維布の内部で隣り合う繊維同士がある交点で互いに接しているため、水分はその交点を通して隣の繊維に順次移動し、従って繊維布の厚み方向および平面方向へ水分が移動し、水分の濃度の低い燃料極に向かって水分が輸送される。繊維布には繊維間の間隙が貫通しているため、この間隙に
- 10 埋められた高分子電解質または触媒を通じてプロトンが伝導される。このように、水分の輸送を効率よく連続的に行うことができ、より均一に燃料極または/および電解質が加湿される。

- さらにこれらの構成において、酸化剤極の触媒層の気相側に撥水層を設けても良い。酸化剤極からの水の排出が抑制され、前記保水材によってさらに効率よく固体
- 15 高分子電解質膜を通し、またはセル外部の保水材を通して、燃料極の加湿に再利用される。

- 本発明における保水材は、少なくとも表面層が金属酸化物を含む繊維またはその繊維を織成、抄成その他の加工法によって織布、不織布、ペーパーのような布に成形したものが使用される。前記金属酸化物としては酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンを挙げることができ、これらを主成分
- 20 として、酸化ナトリウム、酸化カリウムなどのアルカリ金属酸化物、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム等の遷移金属酸化物などを含有するものでもよい。上記繊維はこれらの金属酸化物からなるものであってもよい。また例えば有機繊維または無機繊維の表面を上記金属酸化物被覆したものであってもよい。これ
- 25 らの金属酸化物として、特に固体高分子電解質に由来するスルホン基の作用する高温下においてはガラス、なかでも耐酸性の高いCガラスまたはシリカガラスが好ま

- しく利用できる。コストを考えた場合、Cガラスを用いることが最も好ましい。Cガラスの組成は、 SiO_2 65～72、 Al_2O_3 1～7、 CaO 4～11、 MgO 0～5、 B_2O_3 0～8、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 9～17、 ZnO 0～6 各質量パーセントで表される。すなわち、Cガラスは、金属酸化物として使用でき、
- 5 Cガラス繊維は本発明における繊維として使用される。また、Cガラス以外に耐酸性がそれ程良くないEガラスやその他の組成のガラス繊維も使用することができる。上記Eガラス繊維の表面を①シリカコート(LPD法、ゾルゲル法、水ガラス法)したもの、②リーチングすることでシリカ組成としたもの、また③前記リーチング後にシリカコートすることで高温における耐酸性を向上させたものなどが本発明
- 10 における繊維として好ましく使用される。そのような①、②または③の処理をすることなく、上記したガラス繊維を本発明における繊維として使用してもよい。

- 有機繊維または無機繊維の表面をシリカで被覆するのが好ましい。シリカの被膜を形成する場合、その方法は、とくに限定されるものではなく、金属塩から酸化物を析出させる方法、ゾルゲル法、CVD法またはLPD法などの公知の方法を用い
- 15 ることができる。例えば、特公昭46-9555号公報に示されたように、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)をアルカリ環境下で繊維のスラリーに添加し、繊維表面にシリカを析出させる方法(金属塩法)、特公昭48-32415号公報や特開平3-54126号公報に示されたように、繊維とテトラアルコキシシランとの混合物を塩基性溶液中またはアルカリ性溶液中に投入し、テトラアルコキシシランの加水
- 20 分解により繊維表面にシリカ被膜を形成する方法(ゾルゲル法)、特開平3-066764号公報に示されたように、ケイフッ化水素酸溶液中に繊維を懸濁させ、ホウ酸やアルミニウムを添加したり温度を上昇させたりして平衡をずらし、繊維にシリカ被膜を形成する方法(LP D法)などが挙げられる。シリカ被膜の被着体である繊維としては上記Eガラスやその他の組成のガラス繊維の他に有機繊維例えば
- 25 プロピレン繊維、ポリアミド繊維等であってもよい。シリカ被膜は繊維の布に成形

する前の繊維に被覆させてもよいが、後述のように繊維を布に形成した後にシリカ被膜を被覆させてもよい。

シリカ被膜の厚さは、10～1000 nmであることが好ましい。Eガラス繊維をシリカで被覆する場合、シリカ被膜厚みが10 nm未満であると、保水性能および耐酸性が充分でなく、ガラス繊維内部の成分が溶出して強度が低下したり電解質特性に悪影響を与えたりする。一方、1000 nmを超えると繊維が太くなってしまい、柔軟性が失われ、取り扱いに不具合を生じてしまう。

保水材として繊維布が用いられる場合、0.10～100 μm の平均直径を有する繊維を用いて1.0～40 g/m^2 の目付および20～1000 μm の厚みを有する織布または不織布とすることが好ましい。

保水材の繊維としてガラス短繊維を用いる場合、その平均径は、0.10～100 μm であることが好ましい。0.1 μm 未満では、製造コストが極端に高くなり現実的でない。一方、100 μm を超えると、繊維の比表面積が減少して高い保水効果が得られ難くなり、またガラス繊維の製造が難しくなるとともに柔軟性が無くなり、均一な電解質や不織布を作製することが困難になる。より好ましい平均径は、0.5～20 μm である。

また、保水材として用いられるガラス短繊維の平均長さは2～50 mmであることが好ましい。2 mm未満の場合、保水効果はあるもののガラス短繊維同士の絡みが少なくなり、水分の輸送が連続的かつ効果的に行われなくなる。一方、50 mmを超えると、燃料極の触媒層に含ませる固体高分子電解質との混合や抄紙におけるスラリー中での分散が難しく、均一な保水材または燃料極触媒層を作製することが難しくなる。

ガラス短繊維の布の目付けは1.0～300 g/m^2 とすることが好ましい。より好ましくは20～100 g/m^2 である。1.0 g/m^2 未満では、ガラス繊維の量が少ないために保水効果が充分でなく、またガラス短繊維同士の絡みが少なくなり、水分の輸送が連続的かつ効果的に行われなくなる。一方、300 g/m^2 を超

えると、保水材の厚さが厚くなり、したがって燃料極の厚さ（および、酸化剤極または電解質膜にも保水材を適用する場合は酸化剤極または電解質膜の厚さ）が厚くなり、電気抵抗が増加するなどして電池としての性能が低下してしまう。薄くするために保水材の密度を高くすれば、電解質膜または電極を保持する空隙が少なくなり電池としての性能等が低下する。

保水材としてのガラス短繊維の布はガラス短繊維から抄造法等によって作られて、ガラスペーパー、ガラス不織布となる。ガラス短繊維の布を構成するガラス短繊維同士はその交点で接触しているが、その交点がバインダーにより接着されていてもよく、バインダーなしで繊維自体が絡み合っているもよい。バインダーが用いられる場合、バインダーとしてはシリカゾル等の無機バインダーが好ましい。ガラス短繊維の布としては20～1000 μm の厚みを有するものが好ましく用いられる。より好ましい厚みは20～300 μm である。そしてセル内で使用されている繊維布の厚みは、[燃料極の触媒層の厚み]～[燃料極の触媒層の厚み+酸化剤極の触媒層の厚み+固体高分子電解質膜の厚み]の範囲であるのが好ましく用いられる。なお厚みの測定はマイクロメーターを用いて測定する。また布はその繊維の間に適当な空隙を有することが好ましく、その空隙率は60～98%であることが好ましい。

保水材としてガラス長繊維を用いる場合はガラス織布の形状で用いることが好ましい。織布の織り方は特に限定されず、朱子織、綾織、模紗織、平織等が例示できる。ガラス長繊維としては直径5～20 μm のものが好ましく用いられる。ガラス繊維織布の目付けは好ましくは1.0～300 g/m^2 であり、より好ましくは20～100 g/m^2 である。その厚さは20～1000 μm が好適であり、より好適な厚みは20～300 μm である。その目付けが1.0 g/m^2 未満で、かつ、厚さが20 μm 未満では、織布の作製が難しくまた強度が充分でないために取り扱いが困難となる。一方、その目付けが300 g/m^2 を超えかつ厚さが1000 μm を超えると、電解質膜や電極の厚さが厚くなるために抵抗が増加するなどして電

池としての性能が低下してしまう。ガラス織布の空隙率は60～98%であることが好ましい。

また保水のためには、ガラス繊維が多孔質であることがより好ましく、その比表面積は0.10～400m²/gであることが好ましい。より好ましい比表面積は
5 1.0～400m²/gである。比表面積が大きいほど、物理吸着または化学吸着による保水量は大きくなるが、比表面積が400m²/gを超えると、ガラス繊維の強度が不足して、その取り扱いが困難になる。

ガラス繊維を多孔質化する方法は特に限定されず、酸処理によってガラス中の可溶性成分を溶出させその表面に多孔質層を形成する方法、コロイダルシリカ等の無機微粒子からなる層をガラス繊維表面に形成する方法、前述のゾルゲル法でシリカ
10 を被覆する方法などが例示できる。

また、保水材として使用される織布または不織布は上記した少なくとも表面が金属酸化物を含む繊維から製造されてもよいし、芯材として各種有機繊維の不織布または織布を用いてその表面にシリカ等の被覆を施して保水材として使用すること
15 もできる。有機繊維としては、ポリアミドやポリオレフィンなどが加熱処理などにより構成繊維同士を接着させることができるため強度が高く、電解質膜または電極の補強材となる点で好ましい。

有機繊維またはその布にシリカの被膜を形成する方法は、上記したように、とくに限定されるものではなく、前記と同様、金属塩から酸化物を析出させる方法、ゾルゲル法、CVD法またはLPD法などの公知の方法を用いることができる。有機繊維を基材に用いる場合は、シリカ被膜と基材の密着性を向上させるために、シランカップリング剤等の前処理を行うことが好ましい。また、簡便で低廉に製造できる方法として、基材の表面にシリカ粒子を付着させる方法も挙げられる。シリカ粒子を基材表面に付着させる方法は、とくに限定されるものではなく、シリカ粒子の
20 懸濁液に構成材料を浸し、乾燥、定着させる浸漬法や、基材に懸濁液を吹き付け、乾燥、定着させるスプレーコート法など公知の方法が利用できる。

この場合、シリカ粒子の平均粒径は1 nm～2 μmであることが好ましい。その平均粒径が1 nm未満の場合は、微粒子の凝集力が強過ぎて、基材の表面に均一にシリカ粒子を付着させることが困難になる。その平均粒径が2 μmより大きくなると、粒子が基材の表面から剥離し易くなり、また粒子間にガスが通過する大きさの空隙が生じるため、空隙に電解質を充填できない場合、電池性能低下につながる。

5 シリカ被膜の厚さは、10～1000 nmであることが好ましい。10 nm未満であると保水性能が十分ではなく、また基材である有機繊維を十分に保護することができず、基材の強度が低下したり電解質特性に悪影響を与えたりする。一方、1000 nmを超えるとシリカ被膜の柔軟性が失われ、クラックを生じて剥離し、保護

10 膜としての役割を果たさなくなってしまう。

固体高分子電解質膜は特に限定されず、通常使用されている様々な材料を用いることができる。例えばポリマ骨格の全部又は一部がフッ素化されたフッ素系ポリマであってイオン交換基を備えているものでもよく、あるいはポリマ骨格にフッ素を含まない炭化水素系ポリマであってイオン交換基を備えているものであってもよい。

15 い。また、これらのポリマに含まれるイオン交換基についても、特に限定されるものではなく、イオン交換基は、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸等が列挙できる。またこれらのイオン交換機は2種以上含まれていても良い。具体的には、ナフィオン(登録商標)等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマ、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマ、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマ、エチレンテトラフルオロエチレン-*g*-スチレンスルホン酸系ポリマ等が挙げられる。フッ素を含まない炭化水素系の固体高分子電解質としては、具体的には、ポリスルホンスルホン酸、ポリアリーールエーテルケトンスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルホスホン酸等が

20 挙げられる。

25 前記固体高分子電解質を保水材である繊維布に塗り込んで一体化させ電解質膜としても良く、高分子電解質とガラス短繊維を混合した物をロール成型などにより

一体成型しても良い。塗り込み処理は好ましくは加圧下に電解質を塗布することにより行われる。

- 電極材料は燃料極、酸化剤極ともに特に限定されず、通常使用されているカーボンブラックに白金または白金ルテニウム等の貴金属を触媒として担持したものと
- 5 イオン交換樹脂等から構成される混合物を電極材料として用いることができる。

- これらの燃料極材料を保水材である繊維布に塗り込んでこれらを合体させ一体化させ燃料極（触媒層）とすることができる。電極材料を粉末状または粉末を適当な溶媒（例えば水）に懸濁させた懸濁液状態またはペースト状態で、好ましくは加圧下に繊維布に塗り込む。塗り込んだ後に、乾燥により溶媒を除去する。この場合
- 10 は繊維布の厚みは燃料極（触媒層）とほぼ等しくなる。同様に酸化剤極材料を保水材である繊維布に塗り込んで酸化剤極（触媒層）とすることもできる。また、電極材料とガラス短繊維を混合した物を集電体となるカーボクロス等に塗布してもよい。燃料極材料とガラス短繊維の混合物を、前記保水材が合体され一体化されている固体高分子電解質膜に塗布することにより、燃料極と固体高分子電解質膜の両
- 15 方が保水材と合体され、これらを一体化させることができる。また同様に燃料極、固体高分子電解質膜および酸化剤極のすべてが保水材と合体され、そのような保水材と合体され一体化された燃料極、固体高分子電解質膜および酸化剤極がすべて一体化されている一体物が得られる。このように準備した電極および電解質膜について、これらをホットプレス等で接合することにより酸化剤極から電解質膜を介在させ燃料極に到るまで保水材が合体され一体化されている燃料電池セルを作製することができる。
- 20

- また本発明における保水材を用いた燃料電池電極および固体高分子電解質膜は、燃料がガスで供給される場合のみならず、液体で供給される場合も同様に利用できる。例えば燃料としてメタノールを用いた場合、従来の固体高分子電解質膜では、
- 25 メタノールが電解質膜を浸透して、燃料極側から酸化剤極側へと移動し、酸化剤極で直接酸化反応が起こり、燃料のロス、発電効率の低下が生じる。メタノールの浸

透は、高分子材料を電解質膜として用いたことによって起こる現象である。本発明のように保水材として少なくとも表面が金属酸化物を含むガラス短繊維またはガラス長繊維が合体され一体化されている固体高分子電解質膜を用いることで固体高分子電解質の水分による膨張を防ぎ、メタノールの浸透を抑え、燃料を有効に利用することができることも期待できる。

本発明における燃料電池セルおよび燃料電池は自動車や家庭用コジェネレーションシステムをはじめとして、移動体機器の携帯電源等様々な目的に使用することができる。

10 産業上の利用可能性

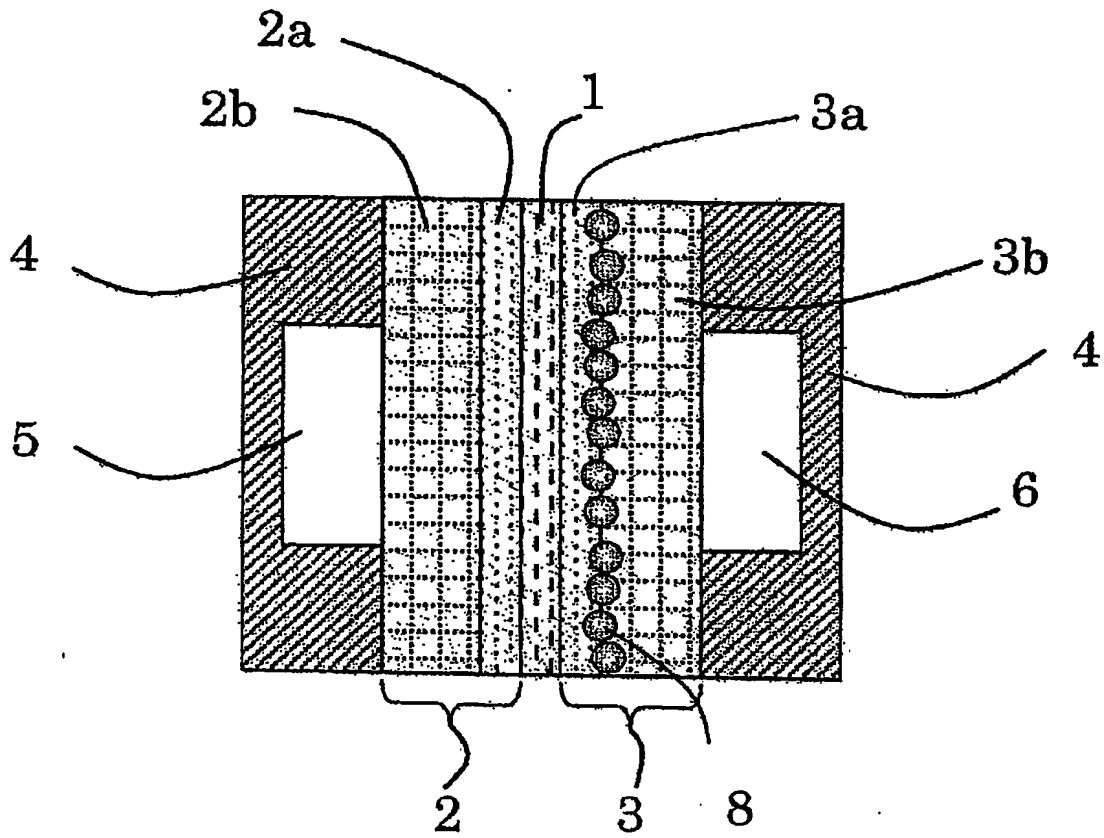
本発明によれば、ガラス繊維等の保水材をすくなくとも燃料極と一体化させ、酸化剤極で生成される水を効率よく燃料極へ拡散させるため、加湿器等の複雑な付帯装置を用いることなく、無加湿のような環境下においても安定して作動させることができる。また複雑な付帯装置が不要なため、重量を軽く且つコンパクトにすることができ、コスト低減を図ることができる。さらに上記保水材を高分子電解質膜と合体させ一体化させた場合には高分子電解質膜の膜強度も高めることができるため、電解質膜を薄くすることができ、高効率で高出力の燃料電池を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 固体高分子電解質膜、その両側に設けた燃料極および酸化剤極ならびにその外側に設けた一对の集電体を有する固体高分子電解質型燃料電池セルにおいて、
5 少なくとも表面が金属酸化物を含む繊維からなる保水材が前記固体高分子電解質膜、前記燃料極および前記酸化剤極の内の少なくとも燃料極に合体され一体化されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池セル。
2. 前記保水材が繊維布の形状を有する請求の範囲第1項記載の固体高分子電解質型燃料電池セル。
10
3. 前記繊維布が $0.10 \sim 100 \mu\text{m}$ の平均直径を有する繊維からなり $1.0 \sim 300 \text{ g/m}^2$ の目付および $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ の厚みを有する織布または不織布である請求の範囲第2項記載の固体高分子電解質型燃料電池セル。
15
4. 前記保水材が前記固体高分子電解質膜、前記燃料極および前記酸化剤極のいずれとも合体され一体化されている請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の固体高分子電解質型燃料電池セル。
- 20 5. 前記保水材が前記燃料極および前記酸化剤極の両者のいずれとも合体され一体化されている請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の固体高分子電解質型燃料電池セル。
6. 前記燃料極内部に合体され一体化されている保水材と前記酸化剤極に合体され一体化されている保水材とが前記固体高分子電解質膜の縁部外側で互いに連結されている請求の範囲第5項に記載の固体高分子電解質型燃料電池セル。
25

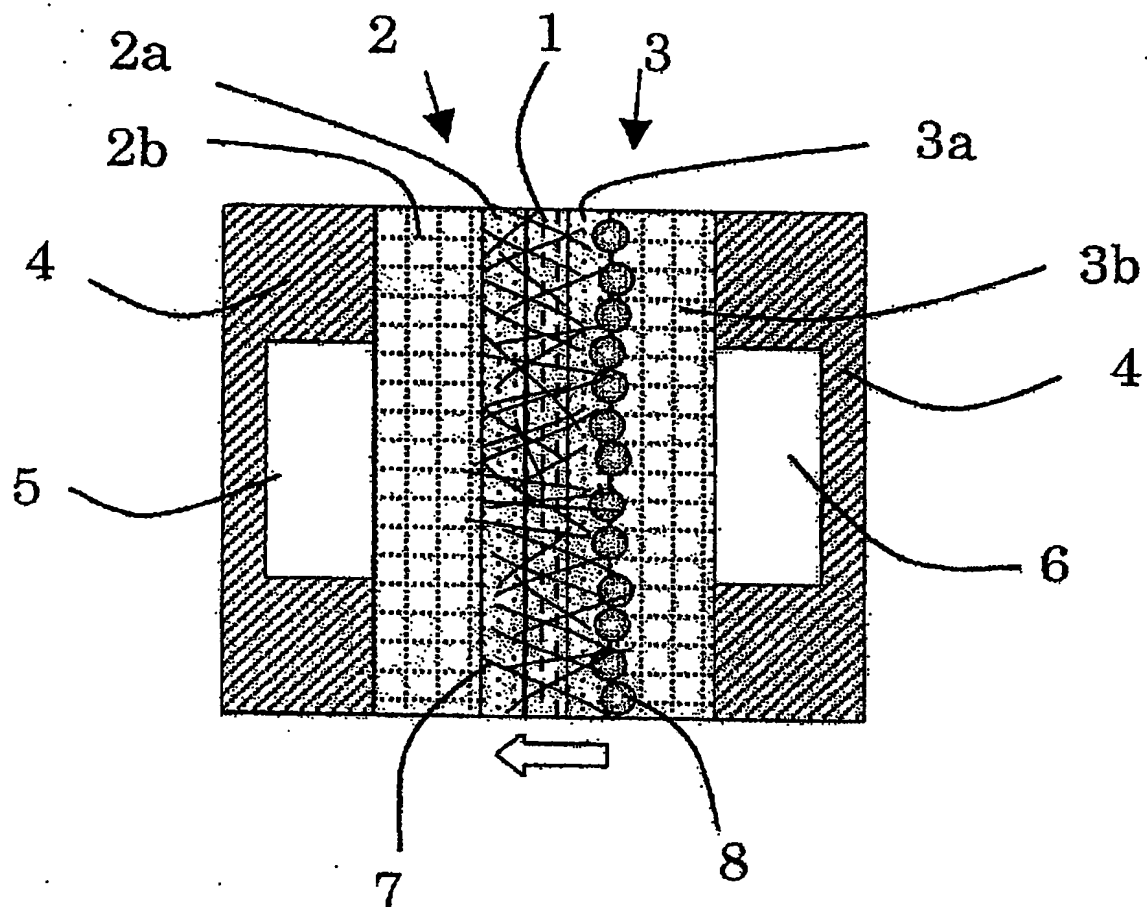
7. 請求の範囲第1項に記載の固体高分子電解質型燃料電池セルを用いた燃料電池。
8. 少なくとも表面が金属酸化物を含む織物からなる固体高分子電解質型燃料電池セル用保水材。

第1図

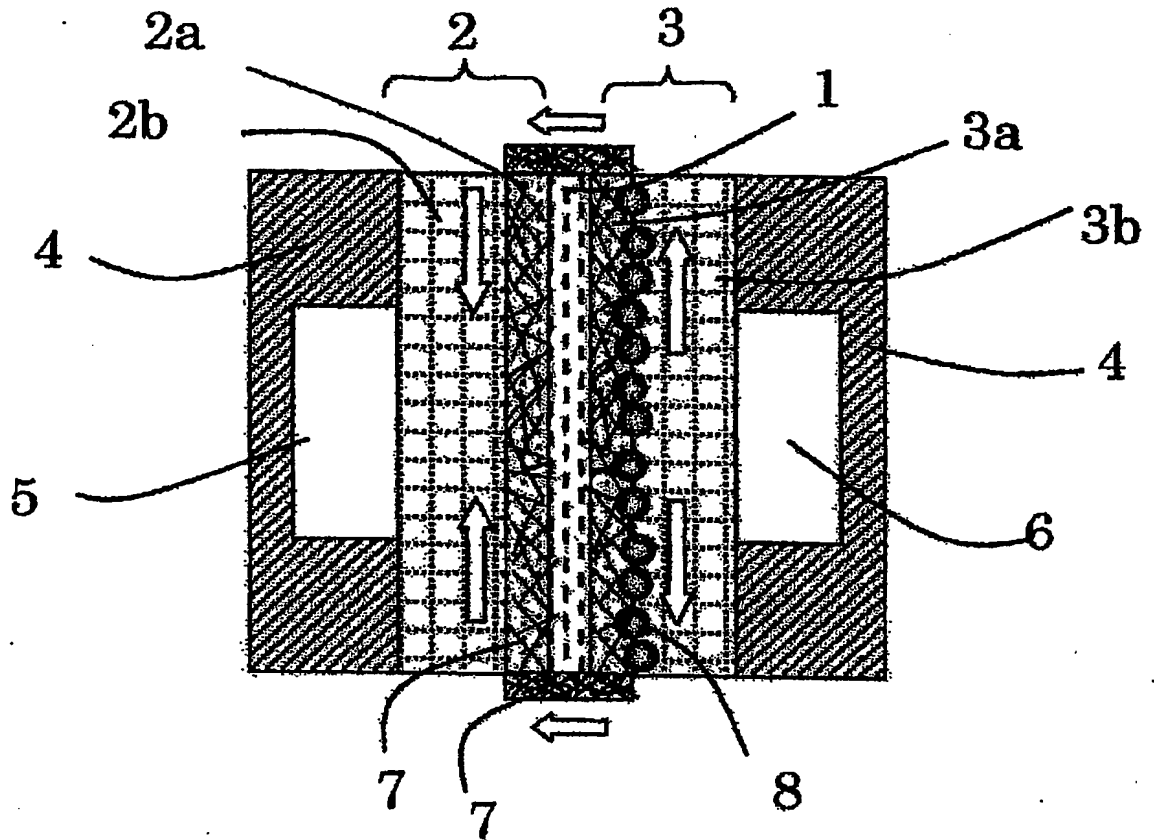


2/3

第2図



第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M8/04, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M8/04, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 99/56335 A (INTERNATIONAL FUEL CELLS CORP.), 04 November, 1999 (04.11.99), Claims 1 to 6 & JP 2002-513200 A	1-3, 5, 7, 8. 6
Y	JP 5-283094 A (Toshiba Corp.), 29 October, 1993 (29.10.93), Full text (Family: none)	6
A	JP 11-97041 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 April, 1999 (09.04.99), (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2004 (15.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/04, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/04, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 99/56335 A (INTERNATIONAL FUEL CELLS CORPORATION) 1999.11.04, claim1-6 & JP 2002-513200 A	1-3, 5, 7, 8 6
Y	JP 5-283094 A (株式会社東芝) 1993.10.29. 全文 (ファミリーなし)	6
A	JP 11-97041 A (三洋電機株式会社) 1999.04.09. (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.03.2004

国際調査報告の発送日

30.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477